

Permanent magnets based on neodymium, iron and boron - containing additives of dysprosium, cobalt, niobium, aluminium, gallium and copper to increase corrosion resistance

Assignee: **SCHRAMBERG MAGNETFAB** Non-standard company
Inventor: **GRIEB B;**

Accession / Update: **1997-273232 / 199838**

IPC Code: **H01F 1/055 ; H01F 1/057 ; C22C 38/00 ; C22C 38/10 ; C22C 38/32 ; H01F 7/02 ;**

Derwent Classes: **L03; M27; V02;**

Manual Codes: **L03-B02A2(Definition to follow) , M27-A(Other alloys) , M27-A00B (Definition to follow) , M27-A00X(Definition to follow)**

Derwent Abstract

DERWENT RECORD

(DE19541948A) Permanent magnetic material is made up of 27-33 wt.% rare earth from Pr,Nd,Dy,Tb or other rare earths with at least two elements selected from 0-6 Co; 0.8-11.3 B; 0-2 Nb; 0-1.5 Al; 0-1.5 Ga; 0-1 Cu; balance Fe plus usual impurities.

Use - Used as permanent magnets for use at above 200 deg. C due to improved temperature coefficient of residual magnetism and high coercive field strength at high temperatures.

Advantage - The magnets can be used to replace the expensive Sm2(TM)17 material.

Abstract info: **DE19541948A: Dwg.0/1**

Family:

Patent	Pub. Date	DW Update	Pages	Language	IPC Code
DE19541948A1 *	May 15, 1997	199725	8	German	H01F 1/055
Local appls.: DE1995001041948 ApplDate:1995-11-10 (95DE-1041948).					
EP0860014A1 =	Aug. 26, 1998	199838		German	H01F 1/057
Des. States: (R) AT BE CH DE ES FI FR GB IT LI NL PT SE					
Local appls.: Based on WO9717709 (WO 9717709)					
WO1996EP0004836 ApplDate:1996-11-06 (96WO-EP04836)					
EP1996000938104 ApplDate:1996-11-06 (96EP-0938104)					
WO9717709A1 =	May 15, 1997	199725	21	German	H01F 1/057
Des. States: (N) CN JP US					
(R) AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE					
Local appls.: WO1996EP0004836 ApplDate:1996-11-06 (96WO-EP04836)					

Priority Number:

Application	Application	Original Title
DE1995001041948	Nov. 10, 1995	

Citations:

DE4331563 : ND-FE-B-SINTERMAGNETE
EP0680054 : RE-FE-B MAGNETS AND MANUFACTURING METHOD FOR THE SAME.
JP6275414 : ND-FE-B BASED PERMANENT MAGNET
JP7094311 : ND-FE-CO-B TYPE SINTERED MAGNET
JP62047454 : PERMANENT MAGNET ALLOY

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

PHYSICS DEPARTMENT

PHYSICS 311

PROBLEM SET 1

1. A particle of mass m moves in a potential $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$. Find the energy levels.

JP62213102 : MANUFACTURE OF RARE-EARTH PERMANENT MAGNET
JP63119205 : SINTERED PERMANENT MAGNET
JP63272009 : MANUFACTURE OF RARE EARTH-FE-B MAGNET
- 6.Jnl.Ref

Related Accessions:

Accession Number	Type	Derwent Update	Derwent Title
1997-395024...	R	199737	Magnetic material used in permanent magnet - comprises rare earth element, cobalt, boron, niobium, aluminium, gallium, copper, and iron
1 item found			

Title Terms: PERMANENT MAGNET BASED NEODYMIUM IRON BORON CONTAIN ADDITIVE
DYSPROSIUM COBALT NIOBIUM ALUMINIUM GALLIUM COPPER INCREASE
CORROSION RESISTANCE

[Pricing](#)

[Current charges](#)

Data copyright Derwent 2002

**Derwent
Searches**



[Patent /
Numbers](#)



[Boolean Text](#)



[Advanced Text](#)



[Demo](#)



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nlegungsschrift
⑩ DE 195 41 948 A 1

⑳ Aktenzeichen: 195 41 948.0
㉑ Anmeldetag: 10. 11. 95
㉒ Offenlegungstag: 15. 5. 97

⑤ Int. Cl. 6:
H 01 F 1/055
H 01 F 7/02
C 22 C 38/00
C 22 C 38/10
C 22 C 38/32
// C 22 C 33/02

H 01 F 1/057

WO 97/17709

(4)

DE 195 41 948 A 1

㉑ Anmelder:
Magnetfabrik Schramberg GmbH & Co, 78713
Schramberg, DE
㉒ Vertreter:
A. Jeck und Kollegen, 71701 Schwieberdingen
㉓ Erfinder:
Grieb, Bernd, Dr., 78655 Dunningen-Seedorf, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:
DE 44 02 783 A1
DE 41 35 403 A1
DE 40 15 683 A1
DE 90 18 099 U1
US 52 30 751
US 51 25 988

US	51 23 979
US	50 15 307
EP	04 30 278 B1
EP	04 21 488 B1
EP	03 45 092 B1
EP	06 01 943 A1
EP	05 42 529 A1
EP	05 17 179 A1
EP	04 80 722 A2

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Magnetmaterial und Dauermagnet des NdFeB-Typs

⑤7 Die Erfindung bezieht sich auf ein Magnetmaterial und inen Dauermagneten des NdFeB-Typs. Durch die gezielte Zugabe von Additiven wie Dy, Co, Nb, Al, Ga und Cu zur Basislegierung aus NdFeB wird eine intrinsische und gefügebedingte Korrosionsstabilität bewirkt. Für Standardanwendungen kann auf eine zusätzliche Beschichtung verzichtet werden. Der Werkstoff ist aber auch gegenüber den z. B. bei der galvanischen Beschichtung kontaktierenden Medien unempfindlicher und kann in einfacher Weise beschichtet werden. Verbesserte Temperaturkoeffizienten der Remanenz und bei geeigneter Legierungswahl hohe Koerzitivfeldstärken auch bei hohen Temperaturen ermöglichen einen Einsatz über 200°C. Durch höhere magnetische Flußdichten im Temperaturbereich bis 200°C können in einer Vielzahl von Anwendungen die bewerten, jedoch teureren Sm₂(TM)₁₇-Werkstoffe ersetzt werden.

DE 195 41 948 A 1

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Magnetmaterial und einen Dauermagneten des NdFeB-Typs.

Seit Bekanntheit der NdFeB-Werkstoffe wurde versucht, mittels Additiven die intrinsischen Eigenschaften wie Remanenz, Koerzitivfeldstärke oder Temperaturkoeffizienten sowie extrinsische Eigenschaften wie Korrosionsbeständigkeit zu verbessern. Fortschritte wurden dabei durch Zugaben von z. B. Mo, Cu und Al (EP 0430278 B1), durch Mischen verschiedener Pulver (EP 0601943 A1), durch die mögliche Zugabe nahezu aller Metalle und anschließender Beschichtung (EP 0345 092 B1), durch Zugabe von Refraktärmetallen, Co und Ga (EP 0421 488 B1), durch die Einwirkung von Stickstoff (DE 90 18 099 U1), durch Zugabe von Ga oder Bi (DE 41 35 403 A1), sowie durch die Zugabe von Co und Cu (Crucible-Vortrag AD-08, Intermag 95/San Antonio) erreicht.

Die dabei erzielten Verbesserungen erhöhten zwar die Korrosionsbeständigkeit, konnten jedoch keinen wirklichen Durchbruch aufzeigen. Nach wie vor schränkt die Korrosionsempfindlichkeit der NdFeB-Werkstoffe ihre Anwendung stark ein, so sind nach wie vor Schutzbeschichtungen notwendig (EP 0345092 B1). Ohne Beschichtungen können heute NdFeB-Werkstoffe nur bei unkritischen Umgebungsbedingungen (Raumtemperatur, Luftfeuchtigkeit bis 50%, keine Betauung, vgl. Vacuumschmelze GmbH-Produktbeschreibung PD-002,04/95, S.32 ff) eingesetzt werden. Der zusätzliche Schritt der polymeren oder metallischen Beschichtung verursacht zusätzliche Kosten und Risiken durch Ablösungen, die bis zum Versagen führen können.

Materialien mit vergleichbaren absoluten magnetischen Eigenschaften bei höheren Temperaturen sind bekannt, beruhen jedoch auf anderen Zusammensetzungen. Die marktüblich angebotenen Werkstoffe für Hochtemperatureinsätze starten mit relativ hohen Remanenzwerten, unterliegen aber einer stärkeren Temperaturabhängigkeit (Koeffizienten mit betragsmäßig $\geq 0,1\%/K$, vgl. Vacuumschmelze GmbH-Produktbeschreibung PD-002,04/95, S.10f).

Ziel der Erfindung ist es, ein korrosionsbeständiges Magnetmaterial auf der Basis von NdFeB-Werkstoffen für Anwendungen von Raumtemperatur bis oberhalb $200^\circ C$ mit guten absoluten Magneteigenschaften bei niedrigen Temperaturen und überlegenen magnetischen Eigenschaften bei höheren Temperaturen zu entwickeln.

Diese Aufgabe wird mit den Merkmalen der Ansprüche 1 bzw. 11 gelöst. Vorteilhafte Zusammensetzungen sind in den Unteransprüchen genannt.

Bei den angegebenen Magnetmaterialien bzw. Dauermagneten sind die an sich bekannten Additive erstmals derart aufeinander abgestimmt, daß sich entscheidende Verbesserungen sowohl bei den intrinsischen als auch bei den extrinsischen Eigenschaften ergeben, wobei ein stabiles Mikrogefüge erzeugt ist.

Die beanspruchten Materialien bzw. Dauermagnete besitzen Koeffizienten von ca. $-0,08\%/K$ bis zu einer Raumtemperatur von $100^\circ C$ bzw. $-0,085\%/K$ bis zu einer Raumtemperatur von $150^\circ C$. Damit werden vergleichsweise hervorragende Flußwerte bei Temperaturen oberhalb $100^\circ C$ erreicht. Die geringeren Temperaturkoeffizienten ergeben einen klaren Vorteil, da damit der Temperatureinfluß geringer und die Systemauslegung einfacher ist.

Der Daumenmagnet ist in feuchter Umgebung ohne weitere Schutzmaßnahmen einsetzbar. Für spezifische Anwendungen ist der Werkstoff mit konventionellen und einfach zu realisierenden Methoden beschichtbar, ohne Gefahr zu laufen, daß sich die Beschichtung unter Temperatureinfluß und Feuchtigkeit ablöst.

Als Maßstab in Beständigkeit und Hochtemperatureigenschaften dienen die bekannten und bewährten korrosionsbeständigen Sm₂(TM) 17-Werkstoffe, die jedoch aufgrund teurerer Rohstoffe und kostenintensiveren Fertigungsparametern nur eingeschränkt einsetzbar sind.

Es kann klar gezeigt werden, daß der neue Werkstoff zu Sm₂(TM) 17-Werkstoffen vergleichbar gute Korrosionsbeständigkeit aufweist. Seine magnetischen Eigenschaften (magn.Fluß) liegen bei Temperaturen bis ca. $200^\circ C$ höher als bei den Sm₂(TM) 17-Werkstoffen. Seine Fertigung ist kostengünstiger. Gegenüber konventionellen NdFeB-Werkstoffen ist seine Korrosionsbeständigkeit um ein Vielfaches verbessert. Im Pressure-Cooker-Test ($130^\circ C$, 3 bar, gesättigter Wasserdampf) treten nur geringe Materialverluste von im Durchschnitt etwa $0,1 \text{ mg pro cm}^2$ und Tag und weiter abnehmend auf, während der Materialverlust bei marktüblichen Dauermagneten des NdFeB-Typs im Bereich von 10 bis 100 mg pro cm^2 und Tag liegen (Faktor 100 bis 1000).

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen erläutert, wobei auf die in den Fig. 1 bis 3 gezeigten Kurvenverläufe Bezug genommen ist.

Beschrieben werden Legierungszusammensetzungen und das Verfahren zur Fertigung von Dauermagneten auf der Basis von Seltenerdmetallen (SE)-Übergangsmetallen (TM)-Bor (B). Das Material zeichnet sich durch extrem hohe und für die Materialien aus dieser Gruppe ungewöhnliche Korrosionsbeständigkeit aus. Die erzielte Korrosionsbeständigkeit ist vergleichbar zu der von Sm₂(TM) 17-Werkstoffen. Sie wird erreicht durch die gezielte Zugabe von Additiven wie Dy, Co, Nb, Al, Ga und Cu zur Basislegierung aus NdFeB, wodurch eine intrinsische und gefügebedingten Korrosionsstabilität bewirkt wird. Eine angepaßte Gesamtzusammensetzung führt einerseits zu einer Minimierung der korrosionsempfindlichen Korngrenzphase und schafft mit Hilfe der Additive eine Verbesserung deren Korrosionsbeständigkeit. Andererseits werden durch die Bildung von stabilen intermetallischen Phasen im Korngrenzbereich Barrieren geschaffen, die ein Eindringen von korrosionsverursachenden Stoffen in das Magnetinnere verhindern. Schon zu Beginn einer Korrosionsbelastung auftretende Materialverluste sind verschwindend gering und laufen durch Mechanismen, die einer Passivierung ähneln, degressiv gegen Null. Diese Mechanismen wirken auch noch bei höheren Temperaturen (siehe nachfolgend pressure-cooker-test). Es wird eine bisher nicht bekannte Korrosionsstabilität erreicht.

Durch die hohe Korrosionsbeständigkeit kann für Standardanwendungen auf eine zusätzliche Beschichtung verzichtet werden. Sind aus anwendungstechnischen Gründen Schutzschichten trotzdem erforderlich, zeichnet sich der neue Werkstoff durch eine hohe Unempfindlichkeit gegenüber den bei der z. B. galvanischen Beschichtung kontaktierenden Medien aus. Diese Beschichtungen werden dadurch unproblematisch und können ohne

besondere technologische Maßnahmen standardmäßig in konventionellen galvanischen Betrieben durchgeführt werden. Die aufgetragenen Beschichtungen weisen eine hohe Stabilität gegenüber Temperaturbelastung und Feuchtigkeit auf.

Verbesserte Temperaturkoeffizienten der Remanenz und bei geeigneter Legierungswahl hohe Koerzitivfeldstärken auch bei hohen Temperaturen ermöglichen einen Einsatz bis über 200°C. Durch höhere magnetische Flußdichten im Temperaturbereich bis 200°C können in einer Vielzahl von Anwendungen die bewährten, jedoch teureren Sm₂(TM)₁₇-Werkstoffe ersetzt werden.

Die beschriebenen Materialien können in Standardfertigungsanlagen der Magnetindustrie hergestellt werden. Die Prozeßparameter unterscheiden sich nur gering von denen der bisher bekannten NdFeB-Werkstoffe.

Beispiele

Es wurden Verbindungen erschmolzen, homogenisiert, gemahlen auf ca. 3,5 µm (FSSS), isostatisch (A) oder im Werkzeug axial (B) gepreßt, bei Temperaturen zwischen 1050 und 1150°C gesintert (Vakuum, 2,5 h), homogenisiert, wärmebehandelt (600°C, 3 h) und anschließend magnetisiert. Die Enddichten liegen zwischen 7,4 und 7,7 g/cm³.

Zusammensetzungen in Gewichtsanteilen:

A1: Nd₂₀ Dy₁₀ Co₃ B_{0,95} Nb_{0,8} Al_{0,2} Ga_{0,2} Cu_{0,1} FeRest

A2: Nd₂₉ Co₃ B_{0,9} Nb_{0,8} Al_{0,2} Ga_{0,15} Cu_{0,1} FeRest

A3: Nd₂₅ Dy₅ Co₃ B₁ Nb_{0,8} Al_{0,2} Ga_{0,2} Cu_{0,1} FeRest

B1: Nd₂₀ Dy₁₁ Co_{3,3} B_{0,9} Nb_{0,7} Al_{0,3} Ga_{0,1} Cu_{0,15} FeRest

B2: Nd₂₁ Dy₁₁ Co₃ B₁ Nb_{0,8} Al_{0,1} Ga_{0,3} Cu_{0,2} FeRest

B3: Nd₂₁ Dy₁₀ Co₂ B_{0,9} Nb_{0,6} Ga_{0,4} Cu_{0,05} FeRest

Korrosionseigenschaften:

Im Pressure-Cooker-Test (130°C, 3 bar, gesättigter Wasserdampf) wurden die Proben in 10 Schritten für jeweils 24 h getestet. Danach wurden die auftretenden Korrosionsprodukte mechanisch entfernt und der Magnet gewogen. Die Testgröße ist der Gewichtsverlust pro Oberfläche und Tag.

Als Vergleichswert dient eine Probe aus Sm₂(TM)₁₇ (Dichte 8,3 g/cm³) und eine Probe aus konventionellem NdFeB-Material. Dieses läßt sich im Diagramm der Fig. 1 darstellen. Die Werte der neuen Materialien und von Sm₂(TM)₁₇ lassen sich dann allerdings nicht auflösen. Die Kurve für das konventionelle NdFeB-Material weist eine progressive Entwicklung auf, der Verlauf ist katastrophal.

Alle Beispiel der neuen Werkstoffe zeigen hervorragende Korrosionseigenschaften (Diagramm der Fig. 2). Gewichtsverluste in diesem Bereich lassen sich mit konventionellen gravimetrischen Methoden fast nicht mehr auflösen. Es findet ein der Passivierung ähnlicher Schutzmechanismus statt. Legierung Al zeigt schon kurz nach Versuchsbeginn eine bessere Beständigkeit als Sm₂(TM)₁₇. Nach einigen Tagen ist auch bei allen ähnlichen Verbindungen praktisch keine weitere Korrosion mehr festzustellen. Die Startwerte sind extrem gering, so daß hier schon von extrem guter Stabilität gesprochen werden muß. Im Mikrogefüge treten in den Korngrenzbereichen intermetallische Phasen auf. Der Anteil an freiem Nd ist auf ein zum Sintern notwendiges Minimum reduziert. Die verbleibende Menge an Korngrenzphase ist stabilisiert. Dies alles wurde durch eine gezielte Abstimmung der Additive auf die Grundzusammensetzung erreicht.

Magnetische Eigenschaften:

A1:

Remanenz (150°C) = 1000 mT

Koerzitivfeldstärke (150°C) = 1050 kA/m

Temperaturkoeffizient (RT bis 100°C) = -0,08%/K

Temperaturkoeffizient (RT bis 150°C) = -0,085%/K

In dem Diagramm gem. Fig. 3 sind die Entmagnetisierungskurven dieser Legierung gezeigt. Dabei handelt es sich um Kurven bei 25, 50, 100 und 150°C. Die Meßwerte und Versuchsparameter sind wie folgt.

	1	2	3	4	
B _r =	1.089	1.069	1.023	979	T
H _{CB} =	842.1	825.8	784.1	742.8	kA/m
H _{cl} =	>1480.1	>1448.3	1416.5	910.2	kA/m
(B · H) _{max} =	228.7	220.6	200.2	181.9	kJ/m
T =	25	50	100	150	°C

A2:

Remanenz (Raumtemperatur) = 1250 mT

Koerzitivfeldstärke (Raumtemperatur) = 900 kA/m

A3:

Remanenz (Raumtemperatur) = 1180 mT

Koerzitivfeldstärke (Raumtemperatur) = 1500 kA/m

Temperaturkoeffizient (RT bis 100°C) = -0,08%/K

Temperaturkoeffizient (RT bis 150°C) = -0,085%/K

B1:

Remanenz (150°C) = 910 mT

Koerzitivfeldstärke < 150°C) = 900 kA/m

5 Temperaturkoeffizient (RT bis 100°C) = -0,08%/K

Temperaturkoeffizient (RT bis 150°C) = -0,085%/K

B2:

Remanenz (150°C) = 920 mT

Koerzitivfeldstärke (150°C) = 800 kA/m

10 Temperaturkoeffizient (RT bis 100°C) = -0,08%/K

Temperaturkoeffizient (RT bis 150°C) = -0,085%/K

B3:

Remanenz (150°C) = 910 mT

Koerzitivfeldstärke (150°C) = 900 kA/m

15 Temperaturkoeffizient (RT bis 100°C) = -0,08%/K

Temperaturkoeffizient (RT bis 150°C) = -0,085%/K

Für die Zusammensetzung kommen folgende Abwandlungen in Betracht:

- 20 — Nb kann ganz oder teilweise durch andere Refraktärmetalle wie Mo, V, Cr, Ta usw. ersetzt sein.
 — Al kann teilweise oder ganz durch Ga oder Bi ersetzt sein.
 — Cu kann ganz oder teilweise durch Ag oder Au ersetzt sein.
 — Mit Dy-Gehalten > 5 Gew.-% können hervorragende Hochtemperatureigenschaften und Temperaturkoeffizienten für Raumtemperaturen bis 100°C oder bis 150°C > -0,09 erzielt werden.

25

Patentansprüche

- 30 1. Magnetmaterial mit 27 bis 33 Gew.-% SE, wobei SE für Pr, Nd, Dy oder Tb oder Kombinationen daraus steht, anderen SE als unvermeidlichen Verunreinigungen und mit mindestens zwei Elementen aus der folgenden Gruppe und mit den folgenden Anteilen

30

0 bis 6 Gew.-% Co

0,8 bis 11,3 Gew.-% B

0 bis 2,0 Gew.-% Nb

35

0 bis 1,5 Gew.-% Al

0 bis 1,5 Gew.-% Ga

0 bis 1,0 Gew.-% Cu

sowie mit unvermeidlichen Verunreinigungen und Fe als Rest.

40

2. Magnetmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Anteile der Elemente der Gruppe

1 bis 4 Gew.-% Co

0,9 bis 1,0 Gew.-% B

0,1 bis 1,0 Gew.-% Nb

45

0,1 bis 0,5 Gew.-% Al

0,1 bis 0,5 Gew.-% Ga

und 0,05 bis 0,5 Gew.-% Cu

betragen.

50

3. Magnetmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Anteile der Elemente der Gruppe

2,5 bis 3,5 Gew.-% Co

0,95 bis 1,0 Gew.-% B

0,5 bis 0,9 Gew.-% Nb

55

0,1 bis 0,3 Gew.-% Al

0,1 bis 0,4 Gew.-% Ga

und 0,05 bis 0,2 Gew.-% Cu

betragen.

60

4. Magnetmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Anteile der Elemente der Gruppe

3,0 Gew.-% Co

0,95 Gew.-% B

0,8 Gew.-% Nb

65

0,2 Gew.-% Al

0,2 Gew.-% Ga

und 0,1 Gew.-% Cu

betragen.

5. Magnetmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Nb ganz oder teilweise durch andere Refraktärmetalle ersetzt ist.

6. Magnetmaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Refraktärmetalle Mo, V, Cr oder Ta oder eine Kombination daraus sind.

7. Magnetmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Al durch Ga und/oder Bi ganz oder teilweise ersetzt ist.

8. Magnetmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Ga durch Al und/oder Bi ganz oder teilweise ersetzt ist.

9. Magnetmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Cu durch Ag und/oder Au ganz oder teilweise ersetzt ist.

10. Magnetmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Dy-Gehalt mindestens 5 Gew.% beträgt.

11. Dauermagnet aus einem Magnetmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche.

12. Dauermagnet nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß er beschichtet ist.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

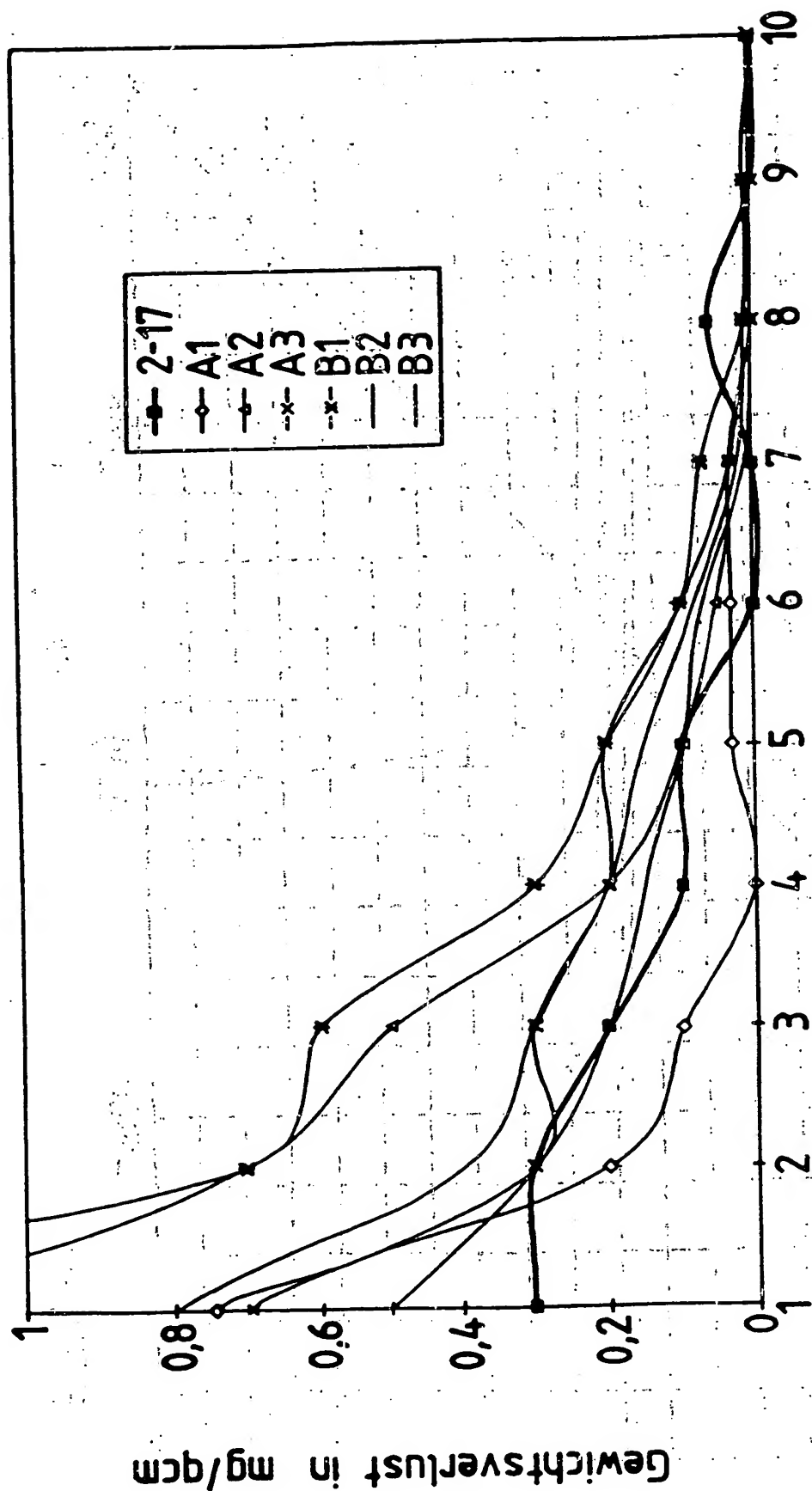


FIG. 2

Tage im Autoklav

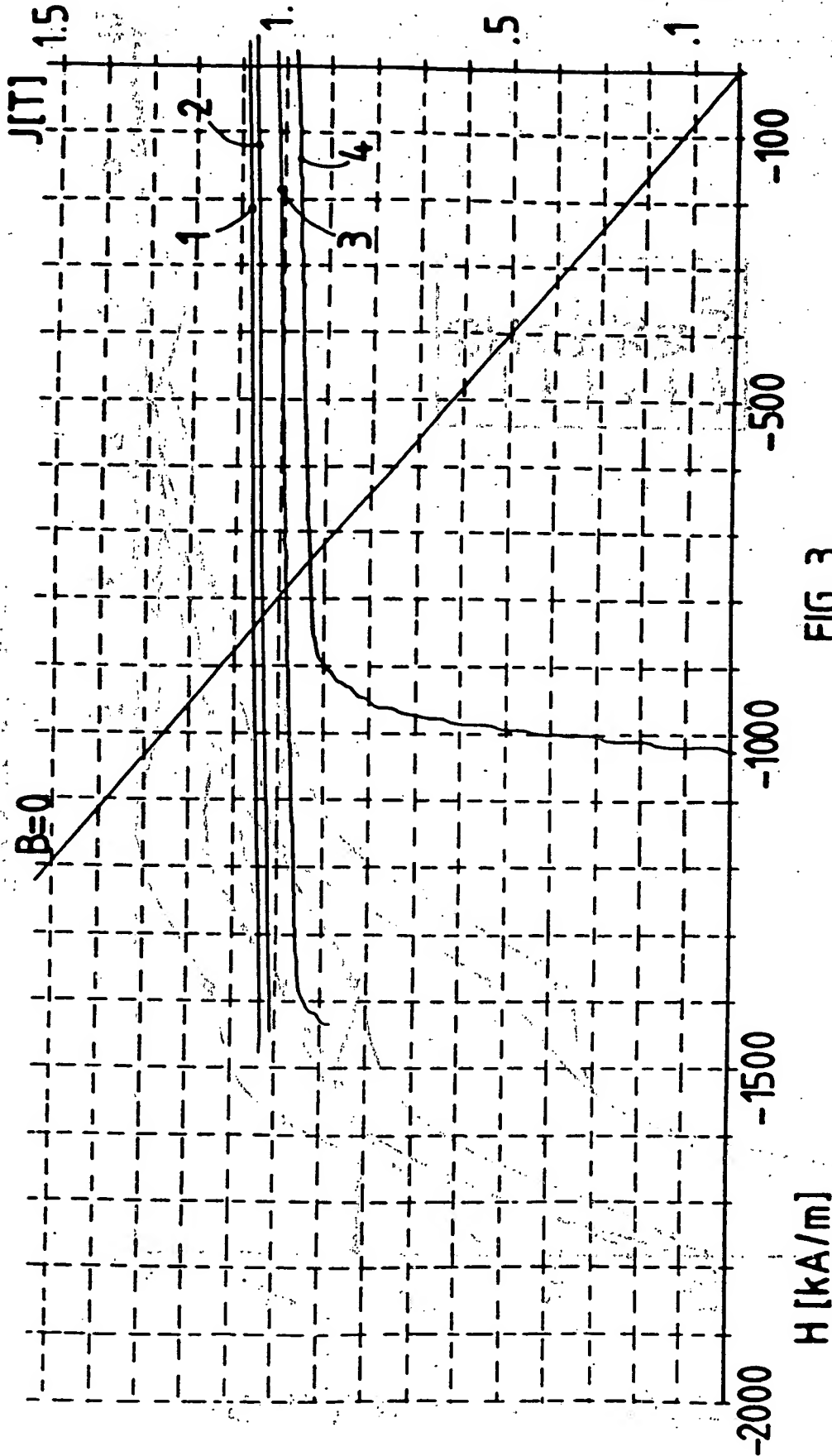


FIG. 3

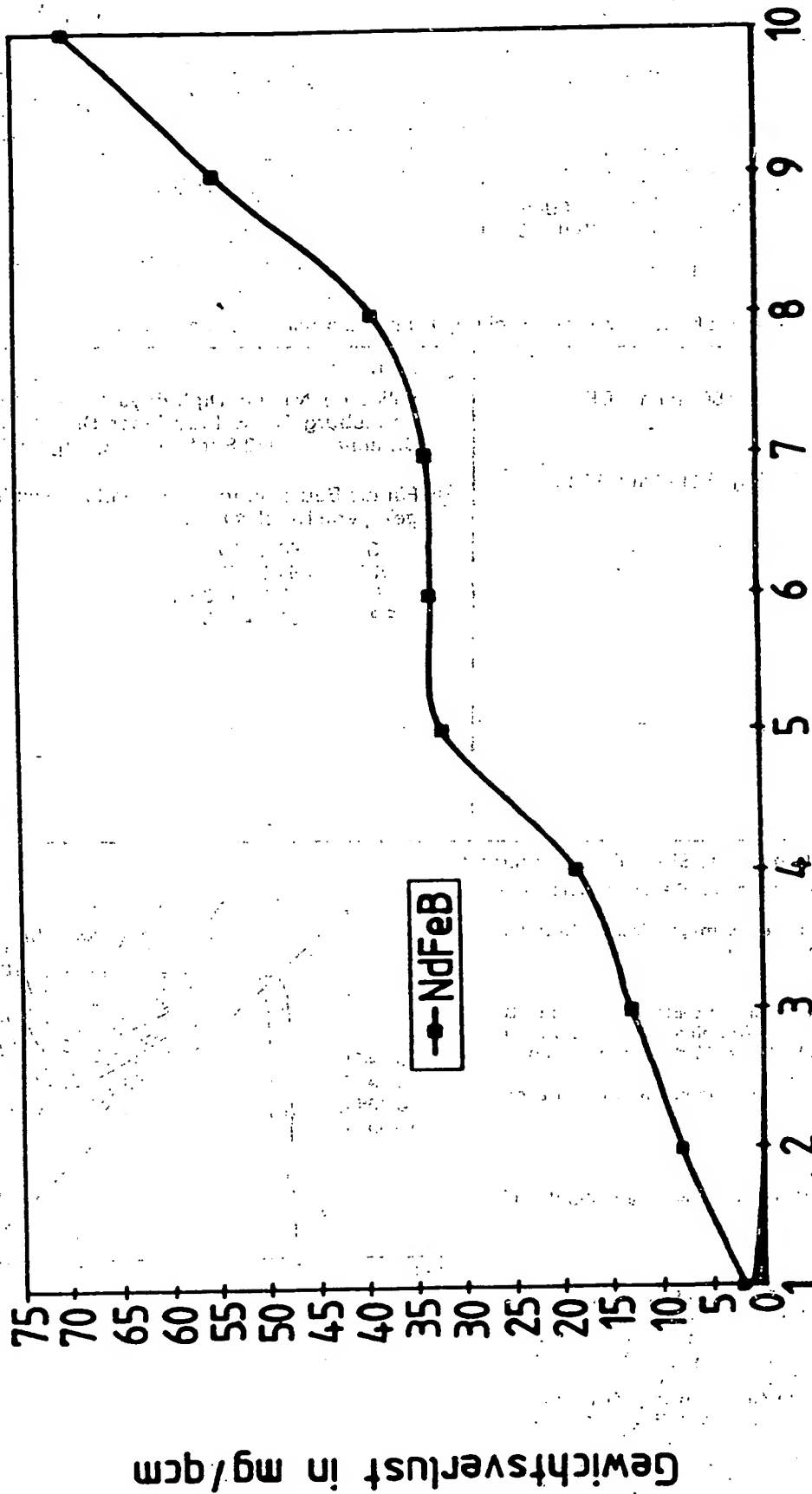


FIG. 1
Tage im Autoklav